



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 43 066 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 61 K 7/48**

②① Aktenzeichen: 196 43 066.6  
②② Anmeldetag: 18. 10. 96  
④③ Offenlegungstag: 30. 4. 98

DE 196 43 066 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Heilemann, Andrea, Dr., 89079 Ulm, DE; Holzer,  
Josef, 89257 Illertissen, DE; Horlacher, Peter, Dr.,  
89079 Ulm, DE; Sander, Andreas, Dr., 89257  
Illertissen, DE; Wachter, Rolf, Dr., 40595 Düsseldorf,  
DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
JP 1066-204-A in Derwent 89-119494/16;  
JP 2311-561-A in Derwent 91-047350/07;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Kollagenfreie kosmetische Zubereitungen

⑤⑦ Es werden kollagenfreie kosmetische Zubereitungen vorgeschlagen, die man erhält, indem man gequollene, wäßrige Suspensionen kationischer Biopolymere, gegebenenfalls zusammen mit Polyolen, mit Diisocyanaten und/oder Dialdehyden vernetzt und anschließend entwässert. Die Zubereitungen eignen sich zur Herstellung von Feuchtigkeitsmasken für Gesicht und Hände.

DE 196 43 066 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft kollagenfreie kosmetische Zubereitungen, die man durch Vernetzung von kationischen Biopolymeren mit Diisocyanaten erhält sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

## Stand der Technik

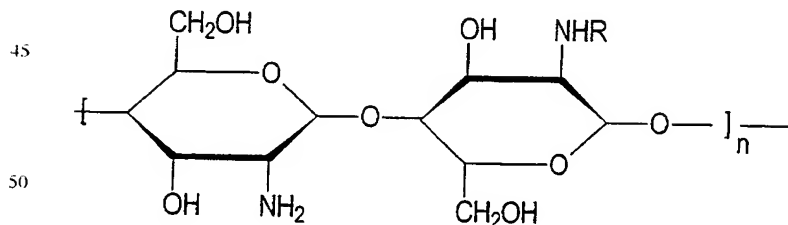
- 10 Kosmetische Vliese werden als Feuchtigkeitsmasken für Gesicht und Hände verwendet. Üblicherweise werden diese Zubereitungen auf Basis von tierischem Kollagen hergestellt, indem man wäßrige Kollagensuspensionen auf einen pH-Wert im sauren Bereich einstellt und anschließend durch Gefriertrocknung entwässert. Im Zuge der anhaltenden Kritik an tierischen Produkten besteht im Markt ein wachsendes Bedürfnis nach Produkten, die ausschließlich unter Verwendung pflanzlicher oder mariner Rohstoffe hergestellt werden.
- 15 Aus der japanischen Patentanmeldung JP-A2 Hei 6/048 917 (Nagawa) sind Schönheitspackungen mit Chitosan als aktiver Komponente sowie organischen Säuren und Kollagen als weiteren Bestandteilen bekannt. Gegenstand der japanischen Patentanmeldung JP-A2 Hei 4/275 207 (Nitta Gelatin) sind feuchtigkeitsbindende Zusätze zu hautkosmetischen Mitteln, bei denen es sich um pulverförmige Mischungen von Chitosan und Kollagen handelt.
- 20 Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, hautkosmetische Mittel zur Verfügung zu stellen, die einerseits frei von tierischem Kollagen sind und sich zum anderen zur Herstellung von Feuchtigkeitsmasken für Gesicht und Hände eignen.

## Beschreibung der Erfindung

- 25 Gegenstand der Erfindung sind kollagenfreie kosmetische Zubereitungen, die man erhält, indem man gequollene, wäßrige Suspensionen kationischer Biopolymere mit Diisocyanaten und/oder Dialdehyden vernetzt und anschließend entwässert.
- Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit den kationischen Biopolymeren wasserunlösliche, aber sehr gut mit Wasser benetzbare, elastische Fasergeflechte hergestellt werden können, die in ihren Eigenschaften den bekannten Kollagenschwämmen entsprechen. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß mit anderen grundsätzlich in Betracht kommenden Ausgangsstoffen, wie beispielsweise pflanzlichen Proteinen oder faserbildenden Biopolymeren (z. B. Cellulose, Pektin) nur Produkte erhalten werden, die sich in der Anwendung als spröde erweisen oder in Wasser auflösen.
- 30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kollagenfreien kosmetischen Zubereitungen, bei dem man gequollene, wäßrige Suspensionen kationischer Biopolymere mit Diisocyanaten und/oder Dialdehyden versetzt und anschließend entwässert.

## Kationische Biopolymere

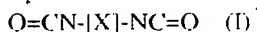
- 40 Kationische Biopolymere, wie z. B. Chitosane, werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten:



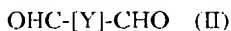
- Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231–332). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B.Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O.Skaugrud in Drug Cosmet. Ind. 148, 24 (1991) und E.Onsoyen et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117 633 (1991) erschienen.
- 60 Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus Makromol.Chem. 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR-A 2701 266 bekannt.
- 65

## Vernetzungsmittel

Diisocyanate, die zur Vernetzung der kationischen Biopolymere in Betracht kommen, folgen vorzugsweise der Formel (I),



in der X für einen linearen oder verzweigten, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht. Vorzugsweise wird Hexamethylen-diisocyanat als Vernetzungsmittel eingesetzt. Als Dialdehyde kommen Stoffe in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der Y für einen linearen oder verzweigten, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht. Vorzugsweise wird Glutardialdehyd als Vernetzungsmittel eingesetzt.

Die Vernetzungsmittel können in Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% – bezogen auf die Trockensubstanz der kationischen Biopolymere – eingesetzt werden.

## Polyole

Polyole, die im Sinne der Erfindung als zusätzliche Bestandteile der kosmetischen Zubereitungen in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind:

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker wie beispielsweise Glucamin.

Üblicherweise werden die Polyole in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% – bezogen auf die Trockensubstanz des Chitosans eingesetzt, wobei die Verwendung von Glycerin und Polyethylenglycolen bevorzugt ist.

## Herstellung der Zubereitungen

Üblicherweise werden wäßrige Lösungen bzw. Suspensionen der kationischen Biopolymere, vorzugsweise Chitosan, mit einem Trockensubstanzgehalt von 0,5 bis 3, vorzugsweise 1,8 bis 2,2 Gew.-% bei einem pH-Wert von 3,5 bis 6,0, vorzugsweise 5,0 bis 5,7 durch Zugabe von anorganischen oder organischen Säuren, vorzugsweise Salzsäure, hergestellt, wobei die Temperatur so gewählt werden sollte, daß sie die Quellung der Biopolymeren unterstützt. Üblicherweise liegt diese im Bereich von 20 bis 50 und vorzugsweise 35 bis 45°C. Die auf diesem Wege hergestellten Suspensionen enthalten neben den gelösten Biopolymeren auch gequollene ungelöste Teilchen. Die durch die genannten Bedingungen eingestellte Viskosität der Suspension kann die späteren mechanischen Eigenschaften der Vliese beeinflussen. Zur Erhaltung der Elastizität im getrockneten Zustand können den Suspensionen dann Polyole und weitere kosmetische Inhaltsstoffe zugesetzt werden. Für die mechanischen Eigenschaften der Vliese hat es sich außerdem als vorteilhaft erwiesen, den Suspensionen natürliche Fasern, wie beispielsweise Lignin, Polyose, Pektin und insbesondere Cellulose, oder aber Synthefasern wie beispielsweise Polyester, Polyamide oder deren Gemische in einer Menge von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% zuzusetzen. Besonders empfehlenswert ist es, die Fasern vor der Homogenisierung der Lösung hinzuzugeben. Anschließend werden die Suspensionen homogenisiert, mit den Diisocyanaten und/oder Dialdehyden vernetzt und entwässert.

## Hilfs- und Zusatzstoffe

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in untergeordneten Mengen mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Tenside enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucarnide, Alkylamidobetaine und/oder vorzugsweise pflanzliche Proteinfettsäurekondensate.

Ferner können sie als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Absorber, Farb- und Duftstoffe und dergleichen enthalten.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alko-

holen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether, Siliconöle und/oder

aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.  
Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

(b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;

(b2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;

(b3) Glycerinmono- und -diester von Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;

(b4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;

(b5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

(b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;

(b7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

(b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>12/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckerkalkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);

(b9) Trialkylphosphate;

(b10) Wollwachsalkohole;

(b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;

(b12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie

(b13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3.839.318, US 3.707.535, US 3.547.828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylaminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarnosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucarniden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxy-

ethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingegengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere wie z. B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamiquat® L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Anidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylen-trimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyanilinopolymide wie z. B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Farbmittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% – bezogen auf die Trockensubstanz der kationischen Biopolymeren – betragen. Die Mittel können den Suspensionen zugegeben werden, es ist jedoch ebenfalls möglich, die fertigen Masken vor oder während der Anwendung mit diesen Stoffen zu befeuchten.

#### Beispiel

##### Beispiel 1

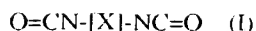
In einer 2-l-Rührapparatur wurden 1960 ml Wasser vorgelegt und auf 40°C erhitzt und mit 40 g Chitosan (Hydagen® CMFP, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) versetzt. Der pH-Wert der Mischung wurde durch Zugabe von Salzsäure auf 5,5 eingestellt. Anschließend wurden 2 g (5 Gew.-% bezogen auf Trockensubstanz) Glycerin hinzugegeben und die Mischung im Ultraturax homogenisiert. Danach wurden 0,8 g (2 Gew.-% bezogen auf Trockensubstanz) Hexamethyldiisocyanat vorsichtig untergerührt. Nach der Vernetzung wurde die Suspension als Block eingefroren und anschließend lyophilisiert. Durch Spalten des entwässerten Blockes auf die gewünschte Dicke wurden elastische, wasserunlösliche Vliese erhalten, die sich bei Anfeuchten wie Schwämme verhielten.

##### Beispiel 2

In einer 2-l-Rührapparatur wurden 1960 ml Wasser vorgelegt und auf 40°C erhitzt und mit 40 g Chitosan (Hydagen® CMFP, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) versetzt. Der pH-Wert der Mischung wurde durch Zugabe von Salzsäure auf 5,5 eingestellt. Anschließend wurden 2 g (5 Gew.-% bezogen auf Trockensubstanz) Glycerin und 2 g (5 Gew.-% bezogen auf Trockensubstanz) Cellulosefasern hinzugegeben und die Mischung im Ultraturax homogenisiert. Danach wurden 0,8 g (2 Gew.-% bezogen auf Trockensubstanz) Hexamethyldiisocyanat vorsichtig untergerührt. Nach der Vernetzung wurde die Suspension als Block eingefroren und anschließend lyophilisiert. Durch Spalten des entwässerten Blockes auf die gewünschte Dicke wurden elastische, wasserunlösliche Vliese erhalten, die sich bei Anfeuchten wie Schwämme verhielten.

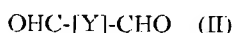
#### Patentansprüche

1. Kollagenfreie kosmetische Zubereitungen, dadurch erhältlich, daß man gequollene wäßrige Suspensionen kationischer Biopolymere mit Diisocyanaten und/oder Dialdehyden vernetzt und anschließend durch entwässert.
2. Verfahren zur Herstellung von kollagenfreien kosmetischen Zubereitungen, bei dem man gequollene wäßrige Suspensionen kationischer Biopolymere mit Diisocyanaten und/oder Dialdehyden vernetzt und anschließend entwässert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Biopolymere Chitosane einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Diisocyanate der Formel (I) einsetzt,



in der X für einen linearen oder verzweigten, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialdehyde der Formel (II) einsetzt,



in der Y für einen linearen oder verzweigten, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzungsmittel Hexamethylen-diisocyanat und/oder Glutardialdehyd einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vernetzungsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Trockensubstanz der kationischen Biopolymere – einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyole mitverwendet, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Glycerin, Alkylenglycolen, technischen Oligoglyceringemischen, Methyolverbindungen, Niedrigalkylglucosiden, Zuckeralkoholen, Zuckern und Aminosukern.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyole in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Trockensubstanz der kationischen Biopolymere – einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man natürliche und/oder synthetische Fasern mitverwendet.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% – bezogen auf die Trockensubstanz der kationischen Biopolymere – einsetzt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zubereitungen durch Gefrier-trocknung entwässert.